

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290370

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

---

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 69/10

C08J 3/24

---

(21)Application number : 11-099916

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : HASEGAWA YOSHIKI

ISHIZU HIDEYUKI

KATO CHIKAYA

IDEGUCHI SHIGEKI

TANAKA HISAKAZU

---

### (54) WATER-ABSORBENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-absorbent material which is excellent in water absorption capacity, salt resistance, low water solubility, water absorption rate, gel strengths, etc., has a high biodegradability and can be obtained from a low-cost resin without requiring a complicated process by using a resin obtained by reacting a polyamino acid with a polysaccharide and a crosslinker.

SOLUTION: Polyaspartic acid and its salt are preferable examples of the polyamino acid. Preferably, the mol.wt. of the polyamino acid is 3,000 or higher. The polysaccharide is used usually in an amount of 0.1-1,000 pts.wt. based on 100 pts.wt. polyamino acid. The amount of the crosslinker used is usually 0.05-20 wt.% of a composition comprising the polyamino acid and the polysaccharide. A mixture of the polyamino acid and the polysaccharide or a crosslinking product of the polyamino acid and the polysaccharide is dissolved or suspended in water and then irradiated with a radiation to be crosslinked. The vicinity of the surface of the crosslinking product may further be crosslinked.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290370

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 69/10

C08J 3/24

(21)Application number : 11-099916

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : HASEGAWA YOSHIKI

ISHIZU HIDEYUKI

KATO CHIKAYA

IDEGUCHI SHIGEKI

TANAKA HISAKAZU

### (54) WATER-ABSORBENT MATERIAL

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-absorbent material which is excellent in water absorption capacity, salt resistance, low water solubility, water absorption rate, gel strengths, etc., has a high biodegradability and can be obtained from a low-cost resin without requiring a complicated process by using a resin obtained by reacting a polyamino acid with a polysaccharide and a crosslinker.

SOLUTION: Polyaspartic acid and its salt are preferable examples of the polyamino acid. Preferably, the mol.wt. of the polyamino acid is 3,000 or higher. The polysaccharide is used usually in an amount of 0.1-1,000 pts.wt. based on 100 pts.wt. polyamino acid. The amount of the crosslinker used is usually 0.05-20 wt.% of a composition comprising the polyamino acid and the polysaccharide. A mixture of the polyamino acid and the polysaccharide or a crosslinking product of the polyamino acid and the polysaccharide is dissolved or suspended in water and then irradiated with a radiation to be crosslinked. The vicinity of the surface of the crosslinking product may further be crosslinked.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290370

(P2000-290370A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 F 0 7 0
69/10		69/10	4 J 0 0 1
C 0 8 J 3/24		C 0 8 J 3/24	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-99916

(22) 出願日 平成11年4月7日 (1999. 4. 7)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 長谷川 義起

大阪府大阪市淀川区東三国3-2-15-308

(72) 発明者 石津 秀行

大阪府和泉市和気町4-23-8

(72) 発明者 加藤 哉也

大阪府堺市鴨谷台3-3-4-610

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性材料

(57) 【要約】

【課題】 使い捨ての衛材製品や家庭用品、止水剤、土壌改良材、結露防止剤、農園芸用保水剤などの吸水性材料の樹脂として利用可能な吸水特性を有し、且つ生分解性を有する樹脂を複雑な工程を経ることなく安価に提供する。

【解決手段】 ポリアミノ酸類と多糖類と架橋剤とを反応させて得られる樹脂からなる吸水性材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミノ酸類と多糖類と架橋剤とを反応させて得られる樹脂からなる吸水性材料。

【請求項2】 ポリアミノ酸類が、ポリアスパラギン酸および／またはポリアスパラギン酸塩である請求項1記載の吸水性材料。

【請求項3】 架橋剤が、ポリアミノ酸類と多糖類との総計100重量部に対し、0.05～20重量部である請求項1または2記載の吸水性材料。

【請求項4】 生理食塩水の吸収倍率が10g/g以上である請求項1～3のいずれか1項記載の吸水性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】ポリアミノ酸類と多糖類と架橋剤とを反応させて得られる樹脂からなる吸水性材料に関する。詳しくは、吸水機能と生分解性を有し、吸水性樹脂および吸水性・保水性を有する成形体として利用することが可能な吸水性材料に関するものである。本発明の樹脂は使い捨ての衛材製品や家庭用品、止水剤、土壤改良材、結露防止剤、農園芸用保水剤、ヘドロ固化剤などの吸水性材料として利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】吸水性能を有する樹脂としては、従来、ポリアクリル酸塩部分架橋物、デンプンアクリル酸共重合体の加水分解物、ポリエチレンオキシド部分架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体などが知られている。しかし吸水能としては優れるものの材料が容易に低分子へ分解できないので、廃棄後の環境保全を考えると問題である。またポリエチレンオキシド部分架橋物は吸水能力そのものが小さい。また吸水性と生分解性を併せ持つ樹脂としては、多糖類などの天然系樹脂、およびポリアミノ酸系樹脂などが知られている。多糖類などの天然系樹脂としては、ヒアルロン酸、およびアルカリゲネス族に属する微生物より産出される多糖類が高吸水性を有することが知られている（特開平4-200389号公報）が、十分な機能を有するものの現在の製造法では安価に、且つ大量に入手することが困難である。また、安価なセルロース、デンプンを原料とする多糖類系の吸水性樹脂としては、多糖類をアミノ酸類により架橋して得られる吸水性樹脂が知られている（特開平8-89796号公報）が、吸水能力が不十分である。ポリアミノ酸系樹脂についてはポリアスパラギン酸のポリアミンによる部分架橋物を加水分解して得られる吸水性樹脂（特開平7-309943号公報、特開平9-169840号公報）が開示されている。しかし易分解性であるものの、十分な吸水特性を得るためには、ポリアスパラギン酸の分子量を高めることが不可欠であり、触媒としてのプロトン酸の存在下、有機溶媒中、懸濁重合または塊状重合で反応させたり（特開平10-72524）、あるいは分子量を伸長させるため、ジオキサソリン化合

物、ジシクロヘキシルカルボジイミド（特開平10-147644）などで処理するなど、複雑な製造工程を必要とする欠点があった。またポリアミン化合物がリジン、オルニチン、シスチン、シスタミンなどのアミノ酸である吸水性樹脂（特開平7-224163号公報）、架橋剤がエチレングリコールグリシジルエーテルなどのジエポキシ化合物である吸水性樹脂（Polym.Mater.Sci.Eng.,79,232,1998）が知られている。また、ポリアスパラギン酸（特開平9-202825号公報）、ポリグルタミン酸（特開平6-322358号公報）、ポリリジン（特開平8-175901号公報）、およびポリグルタミン酸とポリリジンの混合溶液（J.Appl.Polym.Sci.,58,807,1995）に $\gamma$ -放射線を照射してポリアミノ酸架橋体を得る方法が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、吸水量、耐塩性、低水可溶性、吸水速度、ゲル強度などの諸特性に優れ、高度な生分解性を有し、且つ複雑な工程を経ることなく安価に得られる樹脂からなる吸水性材料を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述したような従来技術における種々の欠点の存在に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ポリアミノ酸類と多糖類と架橋剤とを反応させて得られる樹脂からなる吸水性材料が、上記の課題を解決することを見出すに及んで本発明を完成するに至った。すなわち【I】本発明は、ポリアミノ酸類と多糖類と架橋剤とを反応させて得られる樹脂からなる吸水性材料を提供するものであり、また【II】本発明は、ポリアミノ酸類が、ポリアスパラギン酸および／またはポリアスパラギン酸塩である上記【I】記載の吸水性材料を提供するものであり、【III】本発明は、架橋剤が、ポリアミノ酸類と多糖類との総計100重量部に対し、0.05～20重量部である上記【I】または【II】記載の吸水性材料を提供するものであり、さらに【IV】本発明は、生理食塩水の吸収倍率が10g/g以上である上記【I】～【III】のいずれかに記載の吸水性材料を提供するものである。

## 【0005】

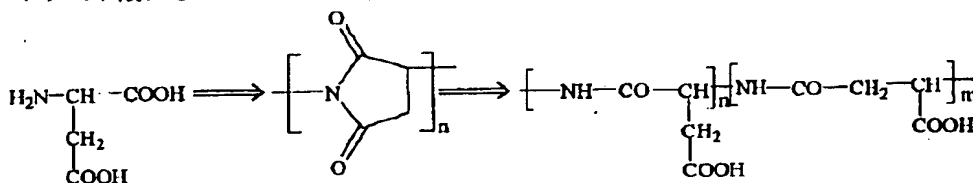
【発明の実施の形態】本発明に使用されるポリアミノ酸類としては、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸塩、ポリグルタミン酸塩、および、それらのコポリマー、誘導体が挙げられる。これらのうち、製法の簡便さ、吸水性能、価格の点でポリアスパラギン酸、ポリアスパラギン酸塩が好ましい。ポリアミノ酸類の重量平均分子量は、3000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましい。本発明のポリアミノ酸類は、ポリアミノ酸誘導体を部分架橋したものも含まれる。この場合、ポリアスパラギン酸、ポリアスパラギン酸塩の部分架橋物が好ましい。

【0006】上記ポリアミノ酸類の製造方法については特に限定されない。ポリアスパラギン酸および／またはアスパラギン酸塩の製造方法について例に挙げると、

(a) D/L-アスパラギン酸を加熱脱水縮合した後、加水分解することにより製造する方法、(b) D/L-アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下加熱脱水縮合した後、加水分解することにより製造する方法、(c) 適当な溶媒中で、D/L-アスパラギン酸を燐酸などの触媒の存在下加熱脱水縮合した後、加水分解することにより製造する方法、(d) 無水マレイン酸、フマル酸、

10 【0007】

【化1】



【0008】またポリアミノ酸類の架橋物はポリアミノ酸類の官能基と反応性を有する化合物を用いることによって得ることが出来る。その際、化合物の使用量を調整することによって、架橋密度の低い部分架橋物を得ることが出来る。ポリアミノ酸類の部分架橋物の製造方法については特に限定されない。ポリアスパラギン酸塩の部分架橋物を例に採ると、ポリこはく酸イミドをポリアミンにより部分的に架橋させた後、加水分解することによって得ることが出来る。その際、ポリアミンの具体例としては、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、リジン、オルニチンに代表されるような側鎖にアミノ基を有するアミノ酸類およびその誘導体、シスチン、シスタミン等に代表されるような、モノアミノ化合物がジスルフィド結合により結合したもの、およびその誘導体、アミノ基を側鎖として2個以上有するタンパク質、分子量100以上のペプチド類等が挙げられる。

【0009】本発明における加水分解反応は、ポリアスパラギン酸塩の場合を例に挙げるとポリこはく酸イミドにアルカリ水溶液を滴下するか、アルカリ水溶液に加え、0~100℃、好ましくは20~50℃で、0.5~24時間反応させることにより行われる。アルカリ水溶液にはアルカリ金属化合物、および／またはアルカリ土類金属化合物が使用される。アルカリ金属化合物、および／またはアルカリ土類金属化合物としては、反応性の点で水酸化物または炭酸塩が好ましく、これらの化合物を例示すれば、LiOH、NaOH、KOH、Mg

(OH)、Ca(OH)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K

ニウムを経て製造する方法、(e) 無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸などとアンモニアを加熱反応させマレイミド、マレアミド、もしくはマレイン酸アンモニウムを生産し、燐酸などの触媒の存在下、製造する方法等がある。またポリ-γ-グルタミン酸ソーダに関しては、L-グルタミン酸を含む培地中でポリ-γ-グルタミン酸生産菌を培養することによりポリ-γ-グルタミン酸を製造する方法等がある。これらの反応をアスパラギン酸について示せば下式の通りである。

20 , CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>等が挙げられる。アルカリ水溶液は、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムの0.1~40重量%水溶液を用いるのが一般的である。加えるアルカリ化合物の量は反応生成物のイミド環基1molに対し0.2~2.0molを用いることが好ましい。

【0010】加水分解反応が終了した後、反応生成物を多量のメタノール、エタノール、アセトンなどに投入し、樹脂を沈殿させることにより単離するか、またはイオン交換水を蒸発乾固することによりポリアミノ酸塩を得る。本発明に使用される多糖類としては、特に限定されるものではないが、多糖類や、多糖類の誘導体、およびこれらの塩類、部分架橋した多糖類等が挙げられる。多糖類としては、具体的には、例えば、デンプン、メチルデンプン、エチルデンプン、メチルエチルデンプン、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヘミセルロース、寒天、カラギーナン、アルギン酸、ペクチン酸、グアガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、コンニャクマンナン、デキストラン、ゼンサンガム、ブルラン、ゲランガム、キチン、キトサン、水溶性キチン、キトオリゴ糖、コンドロイチン硫酸、ヘパリン、ゲル化デンプン、アミロース、アラビアガム、アルギン酸ソーダ、カードラン、ヒアルロン酸、グリコーゲン、ペプチドグリカン、ムレイン等が挙げられる。多糖類誘導体としては、多糖類をカルボキシアルキル化、もしくはヒドロキシアルキル化した化合物が挙げられる。多糖類の誘導体としては、具体的には、例えば、カルボキシアルキルデンプン、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルデンプン、ヒドロキシアルキルセルロース、デンプングリコール酸、寒天誘導体、カラギーナン誘導体等が挙げられる。これら多糖類のうち、高反応性の官

30

40

50

能基を有する点で、カルボキシアルキルデンブ、カルボキシアルキルセルロース、およびこれらの塩類やヒドロキシアルキルデンブ、ヒドロキシアルキルセルロースが好ましい。上記塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。部分架橋した多糖類の架橋の方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば熱による自己架橋や放射線の利用や架橋剤を用いる方法等が挙げられる。カルボキシル化物を架橋する際に使用することができる架橋剤としては、エポキシ架橋剤、ポリアミン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、アジリジン架橋剤、およびカルボジイミド架橋剤等が例示されるが、生分解性の点からアミノ酸、またはその塩類が好ましい。この場合、アミノ酸としては、具体的には、例えば、リジン、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、シスチン、メチオニン、トリプトファン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられる。これら多糖類は、単独で使用してもよく、また二種類以上を適宜混合して使用してもよい。本発明において、ポリアミノ酸類と多糖類とを反応させる際には、両者を均一にかつ十分に混合することが望ましい。混合方法については特に限定されるものではなく、例えば1) 両者を固体同士で混合する方法、2) 両者を溶液状態もしくは懸濁状態で混合する方法、3) いずれか一方を溶液状態もしくは懸濁状態とし、これに他方を添加し混合する方法等種々の方法を採用することが出来る。これらの混合方法のうち、均一混合のし易さの点で両者を溶液状態もしくは懸濁状態で混合する方法2) が好ましい。

【0011】上記の混合方法において、溶媒は必要に応じて使用される。溶媒としては、特に制限されないが、ポリアミノ酸類、および多糖類を溶解し、もしくは懸濁する必要があるため、水を用いることが最も好ましい。溶剤として水を用いた場合、ポリアミノ酸類と多糖類の水懸濁液もしくは水溶液の液濃度は0.1重量%~50重量%の範囲内であることが好ましい。液濃度が0.1重量%未満の場合には、水を除去するために長時間加熱しなければならないので、製造効率が低下する。また、液濃度が50重量%を越える場合には、該液濃度の粘度が高くなり、ポリアミノ酸類と多糖類を均一に混合することが困難となるため、好ましくない。ポリアミノ酸類と多糖類を反応させる際、架橋剤が使用される。

【0012】架橋剤としては、一分子中にポリアミノ酸類と多糖類中の官能基と反応しうる反応性基を有する化合物であれば、特に制限なく用いることができる。そのような架橋剤としては、例えばエポキシ架橋剤、ポリアミン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、アジリジン架橋剤、

カルボジイミド架橋剤、多価アルコール類、およびイソシアネート架橋剤が例示される。これらのうち、エポキシ架橋剤としては、具体的にはエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エポクロロヒドリン型エポキシ樹脂が例示される。

【0013】ポリアミン架橋剤としては、たとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルポリアミンなどの鎖状脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサピロ[5,5]ウンデカンなどの環状脂肪族ポリアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ダイマー酸と脂肪族ポリアミンとから得られるポリアミド類、及びリジンなどの塩基性アミノ酸が挙げられる。

【0014】オキサゾリン架橋剤としては、たとえば2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(3-メチル-2-オキサゾリン)、1,4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリン))ベンゼン、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)が挙げられる。

【0015】アジリジン架橋剤としては、たとえば2,2-ビスヒドキシメチルブタノールートリス[3-(1-アジリジニル)プロピネート]、ジフェニルメタン-ビス-4,4-N,N'-エチレンウレア、ヘキサメチレン-ビス- $\omega$ , $\omega$ -N,N'-エチレンウレア、テトラメチレン-ビス-N,N'-エチレンウレア、トリフェニルメタン-4,4',4''-テトラメチレン-ビス-N,N'-エチレンウレア、p-フェニレンビスエチレンウレア、m-トルイレン-ビス-N,N'-エチレンウレア、カルボニルビスアジリジンおよびこれらのメチル誘導体、2-(1-アジリジニル)エチル-メタクリレートおよびその共重合体などが挙げられる。

【0016】カルボジイミド化合物としては、たとえばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミドまたはジ- (ジイソプロピル) フェニルカルボジイミドなどをはじめ、さらには、次の一般式で示されるような、いわゆるイソシアネート基含有のカルボジイミド化合物(A)

【0017】

【化2】



【0018】(ただし、式中のR<sub>5</sub>は芳香族または脂肪族の2価連結基を表わすものとする。)あるいは此等の

化合物(A)より誘導される、いわゆるイソシアネート基不含の、次の一般式



【0020】(ただし、式中の $R_5$ は芳香族または脂肪族の2価連結基を、また、 $R_6$ はアルキル基、アラルキル基またはオキシアルキレン基を表わすものとする。)で示されるような、親水性基不含または親水性基含有カルボジミド化合物(B)などのカルボジミド化合物が挙げられる。

【0021】多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリストロール、ソルビトールがあげられる。

【0022】さらにイソシアネート架橋剤としては、たとえばトリレンジイソシアネート(TDI)、フェレンジイソシアネート(PPDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、トリジンジイソシアネート(TODI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフォロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、リジンジイソシアネート(LDI)、テトラメチレンキシレンジイソシアネート(TM-XDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、ウンデカントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、ビスクロヘプタントリイソシアネート、およびそれらのウレタン変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体、ブロックイソシアネート、それらの混合物等が挙げられる。

【0023】また、架橋剤として、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム等の多価金属塩類も使用できる。

【0024】さらに、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基等を有するシランカップリング剤もしくはそれらのチタンカップリング剤等も架橋剤として使用できる。これらは1種、もしくは2種以上混合して用いても良い。

【0025】これら架橋剤の使用量は、ポリアミノ酸類と多糖類からなる組成物に対して、0.05~20重量%、好ましくは0.075~15重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。架橋剤の使用量が0.05重量%に達しない場合は、樹脂が吸水時に水溶解性を示す場合がある。20重量%を超えて使用した場合、架

【0019】

【化3】

橋剤の使用量に見合った効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。本発明においては、ポリアミノ酸類と多糖類との混合物、または、ポリアミノ酸類と多糖類との架橋体を、水中で溶解もしくは懸濁させ放射線を照射することにより架橋するか、又は架橋体の表面近傍をさらに架橋しても良い。放射線としては $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、中性子線、X線、荷電子線が挙げられ、好ましくは $\gamma$ 線が用いられる。 $\gamma$ 線吸収量は、好ましくは1~500KGyであり、通常室温、常圧下で架橋が進行する。また、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中であるのがより好ましい。ポリアミノ酸類に対する多糖類の割合は、ポリアミノ酸類100重量部に対し、0.1~1000重量部、好ましくは1.0~300重量%である。0.1重量%未満の場合には吸水効果が現れず、また1000重量%を超えて使用しても多糖類の使用量に見合った吸水効果は得られず、却って吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

【0026】本発明による樹脂は、吸水性および生分解性の両方に優れている。吸水性能は日本工業規格に規定されている高吸水性樹脂の吸水量試験方法(JIS K-7223)によるティーバック法による吸水量の試験により測定ができる。ティーバック法で評価した場合、本発明による樹脂は、イオン交換水に対し50倍以上、生理食塩水(0.9重量%生理食塩水)に対して10倍以上の吸水能を有する。さらに、本発明による樹脂は土中の細菌や微生物などにより分解可能な生分解性を有しているので、土中に埋めるだけで分解される。このため、廃棄処分が簡単であり、かつ安全性に優れ、環境汚染などの環境衛生問題を引き起こすこともない。従って、樹脂は従来から知られている吸水性樹脂の全ての用途に適用可能である。例えば、オムツや生理用品などの衛生用品等の衛生分野、パッド剤用途などでの医療分野、廃泥ゲル化剤などとしての土木・建築分野、食品分野、工業分野、土壌改質剤、および保水剤などとしての農業・園芸分野など多種多様な分野に利用することができる。

【0027】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明する。なお、の諸性質は以下の方法で測定した。

吸水倍率：例中、樹脂の吸水能は日本工業規格、JIS K-7223に記載されている高吸水性樹脂の吸水量試験方法に基づき行った。すなわち、乾燥樹脂0.20g(0.9%塩化ナトリウムに対しては1.00g)を255メッシュナイロンシャー製のティーバック(200mm×100mm)に入れ、1000mlのイオン交換水、または0.9%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して



該樹脂を一定時間膨潤させた後、ティーバッグを引き上げて10分間水切りを行い、重量を測定した。同様の操作をティーバッグのみで行った場合の重量をブランクとして測定を行った。吸水倍率 $W$  (g/g)は、試料の質量 $a$  (g)、試料を入れたティーバッグを所定時間浸漬し、水切り後の質量 $b$  (g)、試料を入れないティーバッグを所定時間浸漬し、水切り後の質量の平均値 $c$  (g)から、次式に従って算出した。

【0028】

【数1】

$$W = \frac{b-c-a}{a}$$

【0029】 (b) 生分解率：生分解性試験は、修正M

$$\text{生分解性}(\%) = \frac{(A-B)}{C} \times 100$$

【0031】に従って算出した。

【0032】[参考例1] 1Lの金属製セパラブルフラスコにL-アスパラギン酸100gおよび85%磷酸50gを仕込み、浴温180℃、減圧度600Paで、攪拌しながら3.5時間反応させた。反応終了後、フラスコ中にDMF400mlを添加し反応生成物を均一に溶解させた。得られた溶液をイオン交換水1.5Lに滴下し生成樹脂を再沈させた後、スラリーをミキサーで粉碎し減圧濾過を行った。ろ過後、イオン交換水のpHが中性になるまで洗浄を行い、得られたケーキを150℃で24時間熱風乾燥して、白色粉末状のポリこはく酸イミド72.5gを得た。得られた樹脂をGPCで測定した結果、重量平均分子量は125,000であった。

【0033】この白色粉末30gを200gのイオン交換水に水酸化ナトリウム12.3gを溶解した液を添加して室温で3時間攪拌し加水分解させ、粘ちょうな液を得た。この液にメタノール1000mlを添加し、生成した沈殿液を減圧濾過後、メタノールで洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥して白色粉末状の樹脂26.4gを得た。

【0034】[参考例2] 98gの粒状無水マレイン酸、25%アンモニア水溶液70gを1Lの金属製セパラブルフラスコに入れ、反応温度85℃、減圧度600Paで、攪拌しながら3時間反応させた。次に、85%磷酸65gを添加し反応温度180℃、減圧度600Paで、攪拌しながら5時間反応させた。参考例1と同様の操作により白色粉末状のポリこはく酸イミド88.7gを得た。得られた樹脂をGPCで測定した結果、重量平均分子量は6,000であった。

【0035】この白色粉末30gを200gのイオン交

ITI試験に従って実施した。即ち基礎培養液200mlに、試験物質としての高分子組成物を100ppmとなるように添加すると共に、活性汚泥を30ppmとなるように添加した。その後、この基礎培養液を暗所下で25℃に保ち、振とうしながら28日間培養した。上記期間中、活性汚泥により消費された酸素量を定期的に測定し、生物化学的酸素要求量(BOD)曲線を求めた。生分解率(%)は、上記BOD曲線から得られる試験物質(高分子組成物)の生物化学的酸素要求量 $A$  (mg)と、BOD曲線から得られるブランク、つまり、基礎培養液の酸素要求量 $B$  (mg)と、試験物質を完全酸化させる場合に必要全酸素要求量(TOD) $C$  (mg)とから、次式

【0030】

【数2】

換水に水酸化ナトリウム12.3gを溶解した液を添加して室温で3時間攪拌し加水分解させ、粘ちょうな液を得た。この液にメタノール1000mlを添加し、生成した沈殿液を減圧濾過後、メタノールで洗浄し、60℃で12時間減圧乾燥して白色粉末状の樹脂25.1gを得た。

【0036】[実施例1] 参考例1で得たポリアスパラギン酸のナトリウム塩10gをpH6.0の水溶液50gに溶解させた。これにカルボキシメチルセルロースの4gをイオン交換水96gに懸濁した液、およびエチレングリコールグリシジルエーテル1gを添加した。添加後、得られた混合溶液を、乾燥機を用いて180℃で30分間乾燥して白色粉末状の樹脂13.2gを得た。樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0037】[実施例2] 実施例1において、エチレングリコールグリシジルエーテルをリジンに代えた他は実施例1と同様にして、樹脂12.4gを得た。得られた樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0038】[実施例3] 実施例1において、エチレングリコールグリシジルエーテル量を0.2gに代えた他は実施例1と同様にして、樹脂12.6gを得た。得られた樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。[実施例4] 実施例1において、参考例1のポリアスパラギン酸ナトリウムを参考例2のポリアスパラギン酸ナトリウムに代えた他は実施例1と同様にして、樹脂12.1gを得た。得られた樹脂の吸水倍率、吸水速度、および生分解率を表1に記載した。

【0039】[比較例1] 参考例1で得たポリアスパラギン酸のナトリウム塩10gをpH6.0の水溶液50gに溶解させた。これにエチレングリコールグリシジル

エーテル1gを添加した。添加後、得られた混合溶液を、乾燥機を用いて180℃で30分間乾燥して白色粉末状の樹脂10.2gを得た。樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0040】[比較例2]カルボキシメチルセルロースの10gをイオン交換水96gに懸濁した液、およびエチレングリコールジグリシジルエーテル1gを添加した。添加後、得られた混合溶液を、乾燥機を用いて180℃で30分間乾燥して白色粉末状の樹脂9.8gを得た。得られた樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載

した。

【0041】[比較例3]参考例1で得たポリアスパラギン酸のナトリウム塩10gをpH6.0の水溶液50gに溶解させた。これにカルボキシメチルセルロースの4gをイオン交換水96gに懸濁した液を添加した。添加後、得られた混合溶液を、乾燥機を用いて180℃で30分間乾燥して白色粉末状の樹脂12.7gを得た。樹脂の吸水倍率、および生分解率を表1に記載した。

【0042】

【表1】

試験項目	吸水倍率 (g/g)		生分解率 (%)
	イオン交換水	0.9%生理食塩水	28日後
実施例1	180.1	38.1	28.1
実施例2	190.4	36.7	28.9
実施例3	210.4	40.2	32.3
実施例4	160.3	34.8	35.1
比較例1	140.0	29.7	25.8
比較例2	119.7	19.6	35.4
比較例3	水に溶解	水に溶解	33.5

【0043】

【0044】

【発明の効果】本発明の樹脂は、吸水量、耐塩性、および吸水速度に優れ、高度な生分解性を有し、且つ複雑な工程を経ることなく安価に提供できるという効果を奏する。また土中の細菌や微生物などにより分解可能な生分解性を有しているため、土中に埋めるだけで分解され

る。このため、廃棄処分が簡単であり、かつ安全性に優れ、環境汚染などの環境衛生問題を引き起こすこともない。従って、オムツや生理用品などの衛生用品等の衛生分野、医療分野、土木・建築分野、食品分野、工業分野、農園芸分野など多種多様な分野に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 井手口 茂樹  
大阪府泉大津市条南町4-17  
(72)発明者 田中 寿計  
大阪府泉大津市条南町4-17

Fターム(参考) 4F070 AA01 AA02 AA57 AC45 AC87  
AE08  
4J001 DA01 DB02 DB09 DC11 EA33  
EA36 EE25B EE38B EE43B  
EE55B EE57B FA03 FB01  
FC01 GE11 JA01 JB17 JB50  
JC01  
4J043 PA02 QB06 RA34 SA05 SA62  
SB01 TA12 TA53 TB01 YA30  
YB02 YB15 YB29 YB31 YB32  
YB33 YB35 YB40 ZA04